Zur Kenntniss

der

Dioxyamidoanthrachinon-monosulfonsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG i. B.

VON

FRIEDRICH CARL THEIS

AUS

OHLIGS

(RHEINLAND.)

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN.

1886.

Seinen Eltern

zur silbernen Hochzeit

der Verfasser.

Die epochemachende Entdeckung der künstlichen Darstellung des Alizarins durch Gräbe und Liebermann im Jahre 1868[1]), welche die chemische Farbenindustrie einen so enormen Aufschwung erfahren liess, brachte auch eine grosse Zahl hervorragender Forscher auf das eingehendere Studium der Anthracen- und Anthrachinon-Derivate.

Bald nachdem die erste Darstellungsmethode des Alizarins, das Verschmelzen von Dibromanthrachinon mit Aetzkali, schon aus pecuniären Rücksichten aufgegeben war, und Gräbe und Liebermann gefunden hatten, dass die Sulfonsäuren des Anthrachinons vortheilhafter angewandt werden können, waren die Hauptbedingungen für die practische Ausbeutung der Entdeckung gegeben. Die anfänglichen Schwierigkeiten der Trennung der nebeneinander entstehenden Mono- und Disulfonsäuren des Anthrachinons wurden im Jahre 1873 durch die Entdeckung von Koch[2]) gehoben,

---

[1]) Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 1870—25.

[2]) Koch gelang es zuerst in der Fabrik der Gebr. Gessert durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid enthaltendes Oleum, je nach Umständen, die Monosulfonsäure oder Disulfonsäuren des Anthrachinons zu erhalten.

und seit dieser Zeit werden die beiden Säuren für die Alizarin- und Purpurinfabrikation in grossen Quantitäten dargestellt und können in fast analysenreinem Zustande aus den Fabriken für die Untersuchungen bezogen werden.

Auch im hiesigen Laboratorium sind unter Herrn Prof. Dr. Claus seit einer Reihe von Jahren die oben genannten Körper näher studirt worden.

Im Jahre 1881 stellten Mac Houl[1]) und Albersheim[2]) zuerst die Nitro-Verbindungen der Mono-Sulfonsäuren durch directes Nitriren derselben mit Salpeter-Schwefelsäure dar; sie fanden, dass bei der Nitration der Anthrachinonmonosulfonsäure zwei isomere Nitroanthrachinonmonosulfonsäuren erhalten werden, wovon die schwerer lösliche als α-Säure, die leichter lösliche als β-Säure bezeichnet wurde.

Schneider[3]) stellte die Nitroderivate der Anthrachinon-α-disulfonsäure dar, Strommenger[4]) beschloss dies Kapitel mit der Darstellung und Untersuchung der Nitroderivate der Anthrachinon-β-disulfonsäure.

Dem Studium über die Amido-Verbindungen der Sulfonsäuren von Albersheim schloss Engelsing[5])

---

[1]) Inaug. Diss. Freiburg 1881.
[2]) „ „ „ 1881.
[3]) „ „ „ 1884.
[4]) „ „ „ 1885.
[5]) „ „ „ 1883.

das der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Nitrosäuren an.

Bei der Einwirkung dieser Säure im Ueberschuss (mindestens 15fache Menge) bei einer Temperatur von 210° C. tritt eine Farbstoffbildung ein: Der entstandene rothe Farbstoff, der anfangs für ein ätherartiges Derivat einer Dioxy**nitro**anthrachinonmonosulfonsäure[1]) angesprochen wurde, erwies sich später als solches der Dioxy**amido**sulfonsäure[2]). Da ich den Wunsch hegte in dem Gebiete der Farbenchemie zu arbeiten und die Untersuchungen über die erwähnten Verbindungen noch nicht abgeschlossen waren, so betraute mich Herr Prof. Dr. Claus mit dem weiteren Studium derselben.

Es handelte sich dabei hauptsächlich darum, nachzuweisen, an welchen Stellen sich in der Dioxyamidoanthrachinonmonosulfonsäure die einzelnen Substituenten befinden.

Für die α-Nitroanthrachinonsulfonsäure ist zuerst von Claus[3]) mit Sicherheit festgestellt worden, dass dieselbe beim Verschmelzen mit Kali Alizarin

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft XV. S. 1521.*)

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft XVI. S. 903.

[3]) Berl. Ber. XV. 1516.

*) Anmerk. Beim Kochen mit Wasser oder durch Neutralisation mit Baryt zersetzt sich dieser Aether und liefert die freie Dioxyamidosulfonsäure. Im Folgenden habe ich daher der Einfachheit halber vor dem Zersetzungsproduct dieses Aethers, der freien Säure selbst gesprochen.

liefert. Diese Thatsache wurde später von Liffschütz[1]) auf Umwegen bestätigt. Derselbe führt, um bei der Reaction eine mögliche Wanderung im Molekül, wie dies beim directen Verschmelzen der Nitrosulfonsäure denkbar gewesen wäre, auszuschliessen, die Nitrogruppe zuerst in die Amidogruppe über, ersetzte sodann durch Einwirkung von salpetriger Säure in wässriger Lösung die Amidogruppe durch Hyroxyl und unterzog dann erst die auf diese Weise dargestellte Oxyanthrachinonsulfonsäure der Kalischmelze: **Er erhielt dabei ebenfalls Alizarin.**

Um den Stellungsnachweiss meiner Verbindung zu führen, habe ich nach vier verschiedenen Richtungen hin Untersuchungen angestellt, und bin dabei zu den weiter unten angeführten Resultaten gekommen: zu Resultaten, welche deutlich zeigen, dass die Reactionen und Umsetzungen, die beim Benzol und seinen Homologen, überhaupt in einfacheren Fällen leicht und glatt verlaufen, hier bei einer so hoch molecularisirten und bereits vierfach substituirten Verbindung ihre Dienste versagen.

Meine Absicht war einmal, die Sulfongruppe zu eliminiren und durch Wasserstoff zu ersetzen,

---

[1]) Berl. Ber. XVII. 901.

um ein Dioxyamidoanthrachinon zu erhalten, aus welchem dann durch weiteres Herausschaffen der Amidogruppe und Ersatz derselben einmal durch Hydroxyl, andrerseits durch Wasserstoff ein Trioxyanthrachinon und ein Dioxyanthrachinon zu erwarten stand, durch deren weitere Vergleichung mit den bekannten Tri- und Dioxyanthrachinonen eine Schlussfolgerung auf die Stellung der beiden in der Muttersubstanz enthaltenen Hydroxylgruppen, sowie der Amidgruppe eröffnet werden konnte. Die Elimination der Sulfongruppe selbst habe ich, wie im Weiteren beschrieben wird, einmal direkt nach der Methode von Werner Kelbe[1]) durch Einleiten von überhitzten Wasserdämpfen in die schwefelsaure Lösung der Sulfonsäure auszuführen, dann zweitens indirect zunächst durch Einwirkung von Brom auf die Sulfonsäure zu erreichen gesucht.

Da diese Versuche meinen Erwartungen nicht entsprachen, habe ich derart verfahren, dass ich durch Diazotiren in wässriger Lösung die Dioxyamidosulfonsäure in eine Trioxysulfonsäure und durch Einwirkung von salpetriger Säure in absolut alcoholischer Lösung die Dioxyamidosulfonsäure in eine Dioxysulfonsäure umwandelte. Diese beiden Oxysulfonsäuren hoffte ich durch Verschmelzen mit Kali in die entsprechenden Oxyanthrachinone überführen

[1]) Berl. Ber. XIX. 92.

zu können, und dadurch einen Einblick in die Gruppirung der Substituenten zu bekommen. In Folgendem sollen die Untersuchungen und Resultate derselben beschrieben werden.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Dioxyamidoanthrachinonmonosulfonsäuren dienen die Nitroanthrachinonmonosulfonsäuren, wie solche aus dem käuflichen m.-anthrachinonmonosulfonsauren Natron[1]) nach der von Claus[2]) angegebenen Methode erhalten werden. Beim Nitriren entstehen, wie schon oben erwähnt, zwei Nitrosäuren; die schwerer lösliche α-Säure und die leicht lösliche β-Säure, welch letztere im Filtrat der α-Nitrosäure enthalten ist, und durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure in kleinen, in Wasser sehr leicht löslichen, hoch gelb gefärbten Nädelchen erhalten werden kann. Die Säuren verhalten sich in den verschiedenen Reactionen vollständig gleich und liefern dieselben Producte. Deshalb habe ich bei den, im Folgenden zu beschreibenden Versuchen stets die leichter darstellbare α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure angewandt.

Dieselbe entsteht, wenn anthrachinonmonosulfonsaures Natron in ein Gemisch von 2 Theilen englischer Schwefelsäure mit 3 Theilen rauchender

---

[1]) Das Natronsalz wurde aus der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen bezogen.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft XV. S. 1521.

Salpetersäure eingetragen wird: Die Masse wird so lange erhitzt, bis keine Untersalpetersäure mehr entweicht. Nach dem Erkalten scheidet sich die α-Säure in Form einer schwefelgelb gefärbten, krystallinischen Masse aus, die wegen der stark sauren Mutterlauge nur über Asbest oder Glaswolle mit der Wasserluftpumpe abgesaugt werden kann. Diese Operation ist indess sehr mühsam, da sich die Nitrosäure sehr bald verfilzt, sich im Conus festsetzt, und die darüberstehende Flüssigkeit nicht mehr durchlässt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Salpetersäure wird die Nitrosäure, die nun eine besser filtrirbare, leichtere Form angenommen hat, so gut wie möglich abgesaugt und zum Schluss zwischen glatten, porösen Thonplatten zur Trockne abgepresst: Eine weitere Reinigung war für meine Zwecke nicht nöthig.

Die plattentrockne Nitroanthrachinonmonosulfonsäure wurde in das 15fache Gewicht reiner, concentrirter Schwefelsäure eingetragen und dieses Gemisch im Oelbade auf 210° C. so lange erhitzt, bis die Entwickelung des schwefligsauren Gases ihr Ende erreicht hatte. Bei 190° C. löst sich die Nitrosäure mit rother Farbe und nach Beendigung der Reaction zeigt das erkaltete Product eine tief dunkelbraune Farbe. Die so entstandene Dioxyamidonthrachinonmonosulfonsäure wird vorsichtig in Wasser gegossen.

In einem bestimmten Verhältniss desselben zum Reactionsgemisch ist die Dioxyamidosulfonsäure schwer löslich und fällt aus, und nach meinen wiederholt angestellten Versuchen ergab sich das Verhältniss von 1 Volumen des Reactionsproductes zu 1½ Volumen Wasser als das zweckmässigste. Leider habe ich bei meinen Arbeiten mit grösseren Mengen die Angaben von Liffschütz[1]), beim Eintragen des Reactionsproductes in das zweifache Volumen Wasser einen „leicht filtrirbaren" Brei zu erzielen, nicht mit meinen Erfahrungen übereinstimmend gefunden: Auch unter diesen Umständen blieb das Gemisch so dünnflüssig, dass es sich nur äusserst schlecht und unvollkommen absaugen liess. Die Substanz verschlammt sehr bald Glaswolle oder Asbest im Trichter und macht so ein weiteres Absaugen unmöglich. Ein Versuch durch Einleiten von Salzsäure-Gas ein vollständigeres, compacteres Abscheiden der Sulfonsäure zu erzielen scheiterte, und so blieb, da mir keine Filterpresse, durch welche gute Resultate vielleicht erreicht worden wären, zu Gebote stand, nur die Möglichkeit, auf porösen Thontellern oder Platten die Säure von der Mutterlauge zu trennen. Allerdings erforderte eine verhältnissmässig sehr geringe Menge der so gewonnenen Dioxyamidosulfonsäure einige hundert Teller. Diese Methode hat ausserdem noch den

[1]) Liffschütz, Inaug.-Diss. Berlin 1885.

Nachtheil, dass die Substanz durch das sich bildende Thonerdesulfat stark verunreinigt wird. Bei späteren Darstellungen habe ich so verfahren, dass ich auf einen Theil der Nitrosäure 7 Theile concentrirte englische und 4 Theile rauchende Schwefelsäure im Oelbad bei 210° C. einwirken liess: Die Reaction verlief dann schneller als bei der obigen Methode. Nachdem die Reactionsmasse nun ins gleiche Volumen Wasser eingetragen und das Gemisch erkaltet war, filtrirte ich durch Asbestpapier die Mutterlauge so gut wie möglich ab und trocknete den Niederschlag auf Thonplatten. Aus dem Filtrat erhielt ich durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryt den Rest der Dioxyamidosulfonsäure. Da mir im Universitäts-Laboratorium häufig die nöthigen Apparate etc. zur Bearbeitung der sehr grossen Flüssigkeits- und Niederschlags-Massen fehlten, so stellte mir Herr Dr. Carl Richter in seinem hiesigen Etablissement die nöthigen Utensilien in freundlichster Weise zur Verfügung, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Die von den Tellern oder Thonplatten abgekratzte, tiefschwarz aussehende Masse wurde wiederholt mit Wasser bis zur dicken Syrupconsistenz eingedampft und zwischen glatten, porösen Platten gepresst. Ich nahm diese Operation so oft vor, bis keine freie Schwefelsäure mehr nachweisbar war. Auf diese Weise dargestellt, enthält die Sul-

fonsäure noch beträchtliche Mengen anorganischer Substanzen. Um diese zu entfernen löste ich die Säure in Portionen von ca. 30 gr. jeweils in 500 gr. absolutem Alcohol und erhitzte einige Stunden am Rückflusskühler. Die abfiltrirte alcoholische, tiefdunkelrothe Lösung des Farbstoffs wurde nach dem Erkalten mit dem 5—6-fachen Volumen Aether versetzt, wodurch die Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure in schwarzen Flocken ausgeschieden wurde, die nach dem Trocknen ein tief dunkel-braunrothes Pulver darstellten, welches beim Zerreiben schwachgrünlichen Metallreflex zeigte.

Auch das auf diese Weise erhaltene Präparat war noch nicht aschenfrei:

0,3462 gr Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0392 gr Asche=11%.

Eine qualitative Untersuchung des Aschenrückstandes ergab, dass derselbe hauptsächlich aus Thonerdesulfat bestand. Es ist mir nicht gelungen, auch nach mehrmaligem Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether ein vollständig reines Präparat darzustellen. Aber auch dann, wenn man von vornherein eine Verunreinigung von Thonerde, — wie dies im Grossen wohl kaum möglich ist — ausschliesst, kommt man auf dem oben beschriebenen Wege nicht zu reiner Säure: durch das Nitriren des anthrachinon-

sulfonsauren Natrons kann eine Verunreinigung von Natron in der Nitroanthrachinonsulfonsäure auch beim sorgfältigsten Arbeiten nicht ausgeschlossen werden.

Strumper[1]) der im hiesigen Laboratorium ebenfalls über diese Nitrosulfonsäuren gearbeitet hat, schlug desshalb vor, das Natronsalz in die Baryt-Verbindung überzuführen und diese der Nitration zu unterwerfen.

Nur auf diese Weise kann man, da der Baryt vollständig als Sulfat ausgefällt wird, zu ganz reiner Nitrosäure gelangen, welche bei entsprechender Weiterbehandlung eine aschenfreie Dioxyamidanthrachinonsulfonsäure liefert.

Statt zur Darstellung dieser Säure die concentrirte Schwefelsäure anzuwenden, habe ich versucht, die krystallisirte Schwefelsäure einwirken zu lassen, und gefunden, dass schon $2^1/_2$ Theile derselben genügen, um die Farbstoffbildung eintreten zu lassen: Die Reaction tritt unter diesen Umständen ohne äussere Wärmezufuhr ein und ist eine äusserst heftige. Die feingepulverte Nitrosäure muss in kleinen Portionen in geräumigen Kolben in das Schwefelsäure-Anhydrit eingetragen werden. Das erkaltete Reactionsproduct stellt eine tiefdunkle, etwas dickflüssige Masse dar, die nach dem Eintragen in das doppelte Volumen Wasser

[1]) Strumper Inaug. Diss. Freiburg 1885.

eine breiartige Consistenz annimmt, wie dieselbe schon oben bei der Reaction der concentrirten Schwefelsäure beschrieben ist. Das Absaugen bietet auch hier die schon oben geschilderten Schwierigkeiten.

Schon Engelsing[1]) hatte während seines Studiums über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitroanthantrachinonsulfonsäure die Beobachtung gemacht, dass wenn die Temperatur von 210° C., die zur Bildung der Dioxyamido-Verbindung erforderlich ist, überschritten wird, bei 250°—260° C. eine weitere, tiefergehende Umsetzung eintritt, die entweder, wenn nur 8—10 Theile concentrirter Schwefelsäure zur Einwirkung gebracht werden, in theilweiser Verkohlung theilweiser Reduction der Masse zu Antrachinon besteht, — oder wenn 25—30 Theile Schwefelsäure in Anwendung kommen, zur Bildung einer gelbbraunen Lösung führt.

Das Studium dieser Reaction habe ich zunächst aufgenommen und sollen die dabei erhaltenen Resultate im Folgenden beschrieben werden.

---

[1]) Engelsing, Inaug. Diss. Freiburg 1883.

Bei meinen ersten Versuchen verfuhr ich genau nach der Engelsing'schen Methode, indem ich auf einen Theil der Nitrosulfonsäure 30 Theile concentrirte Schwefelsäure anwandte. Bei 190—200° C. löst sich die Nitrosäure auf, und die Masse nimmt die dunkelrothe Farbe der Dioxyamidoverbindung an, die beim weiteren Erhitzen immer mehr in ein schmutziges Braun übergeht. Sobald eine in Wasser gebrachte Probe nicht mehr die rothe Farbe der zuerst entstehenden Producte zeigt, sondern dasselbe schwach braungelb färbt, wird das Erhitzen eingestellt.

Da es nöthig ist, um die Zersetzung bis zu dem beschriebenen Punkt zu treiben, längere Zeit auf die hohe Temperatur von 260° C. zu erhitzen, und dieses bei dem grossen Volum der Flüssigkeit Schwierigkeiten mit sich brachte, so wählte ich später, um zu dieser Substanz zu kommen, den Weg krystallisirte Schwefelsäure einwirken zu lassen.

Die plattentrockne gepulverte Nitroanthrachinonsulfonsäure wurde in die fünffache Gewichtsmenge

krystallisirter Schwefelsäure eingetragen. Da unter diesen Umständen die Reactionswärme nicht ausreicht, um die gewünschte Einwirkung hervorzubringen, wurde das Gemisch im Kolben auf dem Drahtnetz erwärmt. Zuerst entweicht, während sich der Kolbeninhalt tief dunkelroth färbt, in dicken Nebeln Schwefelsäure; alsdann tritt schweflige Säure auf. Die Masse wird nun so lange weiter erhitzt, bis die Entwicklung dieses Gases aufhört. Nach dem Erkalten erhält man so ein schwarzes Reactionsproduct, welches sich in Wasser mit brauner Farbe löst. Die Lösung wird unter Kochen mit reinem kohlensaurem Baryt neutralisirt.

Das Filtrat vom schwefelsauren und kohlensauren Baryt ist rothbraun gefärbt und bildet nach dem vollständigen Eindampfen eine blättrige, unkrystallinische Masse, die aus Wasser auf keine Weise in Krystallform erhalten werden kann.

Alkohol fällt aus der wässrigen Lösung einen voluminösen, nur undeutlich krystallinischen Niederschlag aus, der nach mehrmaligem Lösen und Wiederfällen mit Alcohol ein farbloses Barytsalz repräsentirt.

Aus heissem, verdünntem Alcohol kann das Salz unter Umständen in concentrisch angeordneten, schwach röthlich gefärbten Blättchen erhalten werden.

Die Ausbeute bei der Darstellung dieses Salzes ist sehr gering: 130 gr. Nitroanthrachinonsulfonsäure lieferten nur 45 gr. des rohen, rothbraun gefärbten Barytsalzes. Durch diese geringe Ausbeute, wie auch durch die Analyse dieses Salzes wurde ich zu der Vermuthung geführt, dass die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrosulfonsäure eine so tief gehende Zersetzung bewirkt haben müsste, dass die organische Säure zum grössten Theil bis zur Kohlensäure verbrannt wurde.

A. Es lieferte die Analyse eines nach obiger Angabe dargestellten Salzes, welches aus concentrirt wässrig-alcoholischer Lösung in röthlich gelb gefärbten Krystallen erhalten wurde, folgende Zahlen:

0,8520 gr. Substanz bei 70° C. getrocknet ergaben beim Trocknen auf 120° C.
9,7937 gr. entsprechend
1) 0,0583 gr. für H_2O = **6,82%**

0,4572 gr. Substanz lieferten
0,5098 gr. $BaSO_4$ =
2) 0,2999 gr. Ba = **64,30% Ba.**

0,4566 gr. Substanz ergaben
3) 0,0418 gr. CO_2 = 0,01511 gr. C.
= **3,309**% C.

4) 0,4556 gr. Substanz lieferten
0,0418 gr. H_2O = 0,00464 gr. H
= **1,017**% H.

B. Eine durch 6—8 malige fractionirte Fällung mit Alcohol rein weiss erhaltene Probe des Barytsalzes lieferte folgendes Resultat:

0,2192 gr. Substanz bei 70° C. getrocknet ergaben beim Trocknen auf 120° C.
0,2041 gr. entsprechend
1) 0,0151 gr. für H_2O = **6,88**%.

0,1605 gr. Substanz lieferten
0,1199 gr. $BaSO_4$ =
2) 0,0704 gr. = **43**% **Ba.**

0,1862 gr. Substanz ergaben
3) 0,1033 gr. CO_2 = 0,02817 gr. C.
= **15,13**% **C.**

0,1862 gr. Substanz ergaben
4) 0,0771 gr. H_2O = 0,008466 gr. H
= **4,60%** H.

Von der Richtigkeit der Annahme, dass die Reaction bis zur Bildung von Kohlensäure eingegriffen hatte, überzeugte ich mich dadurch, dass ich einige Gramm Nitrosulfonsäure mit der 30-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure erhitzte, und sobald die Farbe der zuerst gebildeten Dioxyamidsulfonsäure zu verschwinden begann, die nun auftretenden Gase durch ein auf dem Wasserbad erwärmtes, concentrirtes Chromsäure-Gemisch streichen liess. Schweflige Säure und Schwefelsäure wurden dadurch gebunden, und das weiter übergehende Gas erwies sich als **Kohlensäure.**

Von einer Untersuchung des organischen Theiles des Baryum-Salzes musste ich schon desshalb absehen, weil die Ausbeute eine derartig geringe war, dass es mir nur mit grosser Mühe gelang, einige winzige Kryställchen durch vorsichtiges Ausfällen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure zu erhalten.

Diese Verbindung kann nach langem Stehen im Exsiccator aus der concentrirten alcoholischen Lösung in Form kleiner, gelblich gefärbter Nädelchen erhalten werden.

Auf Platin geglüht schmilzt diese Substanz unter Verkohlung und Ausstossen aromatischer Dämpfe zu einer schwarzen Masse. Ein Schmelzpunkt war selbst bei 350° C. nicht zu beobachten. Die Substanz ist stickstofffrei und enthält Schwefel.

Einwirkung überhitzter Wasserdämpfe auf die Dioxyamidoanthrachinonmonosulfonsäure.

Die allgemeine Methode der Abspaltung der Sulfongruppe durch trockene Destillation liess eine glatte Reaction der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure nicht erhoffen und habe ich die Sulfonsäure desshalb wie es in den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft“ XIX. pag. 92 nach der Arbeit von Kelbe „über die Abspaltung der Kohlenwasserstoffe aus den aromatischen Sulfonsäure mittelst überhitzten Wasserdampfes“, angegeben ist der Untersuchung unterworfen.

Die Säure stellte ich nach der schon früher beschriebenen Weise aus der Nitroanthrachinonsulfonsäure mit den angegebenen Gewichtsmengen Schwefelsäure dar und verdünnte das Reactionsproduct mit dem dritten Theile Wasser. In dieses Gemisch leitete ich nach der Kelbe'schen Angabe Wasserdampf von ca. 3 Atmosphären Druck, der in einer im

Verbrennungsofen zur Rothgluth gebrachten ca. 1 Meter langen Kupferröhre erhitzt war. Die Retorte, in der sich das Sulfonsäure-Gemisch befand, wurde im Oelbad bis auf 220° C. erhitzt. Nachdem ich in dieser Weise ungefähr eine Stunde lang Dampf eingeleitet hatte, und nur eine wässrige Lösung von schwefliger Säure überging, stellte ich das Einleiten von Dampf ein und liess erkalten. Der Retorteninhalt erwiess sich als vollständig unveränderte Dioxyamidosulfonsäure.

Im Anschluss an diesen Versuch habe ich auch die Nitroanthrachinonsulfonsäure sowohl für sich, als auch in Form eines mit Schwefelsäure, die mit dem dritten Theile Wasser verdünnt war, zusammengerührten Breies derselben Einwirkung von überhitztem Wasserdampf unterworfen. Die trockne Nitrosulfonsäure blieb unverändert; die in Schwefelsäure suspendirte lieferte die Dioxyamidosulfonsäure.

Es geht daraus hervor, dass die Abspaltung der Sulfongruppe, wie sie Kelbe ausgeführt hat, und wie sie in jüngster Zeit auch im hiesigen Laboratorium erfolgreich bei verschiedenen Sulfonsäuren der Benzolhomologen durchgeführt worden ist, nur bis zu einem gewissen Grade erfolgt: dass bei gewissen Complicationen und Combinationen im

Molekül die Sulfongruppe gegen den überhitzten Dampf resistent bleibt.

Einwirkung von Brom auf die Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure.

Da die Methode, durch überhitzten Wasserdampf die Sulfongruppe aus der Verbindung zu verdrängen versagte, so machte ich den Versuch, durch Einwirkung von Brom eine Ersetzung der Sulfonsäure durch Brom zu erreichen.

Kelbe[1]) hat gelegentlich des Studiums über das „Metaisocymol“ die Reaction entdeckt, dass durch Einwirken von Brom, in Bromwasserstoffsäure gelöst, auf cymolsulfonsaures Natrium glatt und in guter Ausbeute Bromcymol erhalten wird, während sich nebenbei Schwefelsäure und Bromwasserstoff bildet. Daran anschliesende weitere Untersuchungen haben ergeben, dass diese Reaction bei anderen aromatischen Sulfonsäuren nicht so leicht oder zum Theil gar nicht eintrat: dass sich einfach oder mehrfach bromirte Sulfonsäuren bildeten.

Ich habe meine Säure sowohl nach der Angabe von Kelbe behandelt, indem ich unter

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. „Ueber das Metaisocymol“ Bd. 210, 48.

mässigem Erwärmen auf dem Dampfbade in die wässerige Lösung der Dioxyamidosulfonsäure tropfenweis eine Lösung von Brom in Bromwasserstoff bis zum Verschwinden des Broms einfliessen lies, als auch die Säure mit Brom und der nöthigen Menge Wasser vier Stunden lang im eingeschlossenen Rohr auf 150° C. erhitzt: In beiden Fällen erhielt ich nicht die Abscheidung eines Bromid's, sondern nach dem Eindampfen bis zum Verjagen des überschüssigen Broms und Bromwasserstoffs hinterblieb eine dunkel schmutzig braune Flüssigkeit, welcher beim Ausschütteln mit Aether nur Spuren entzogen werden konnten: der Aether nahm wohl eine schwach gelbliche Färbung an, hinterliess aber nach dem Eindunsten fast keinen Rückstand.

Die wässrige Lösung wurde nun eingedampft und lieferte dabei einen Rückstand, welcher nach dem Glühen mit reinem Aetzkalk und Lösen in verdünnter Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat, eine starke Bromreaction ergab. Offenbar hat sich also bei der Reaction nur Bromsulfonsäure gebildet, deren weiteres Studium ich indess, da sie in den Rahmen meiner Untersuchungen nicht passte, nicht weiter verfolgen konnte.

Kalischmelze der Dioxyamidoanthrachinonmonosulfonsäure.

Engelsing[1]) hat in seiner Arbeit bereits vorläufige Versuche über das Verschmelzen der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure mitgetheilt. Ich habe dieselben wiederholt und bin zu folgendem Ergebniss gekommen. Trägt man in die 10fache Menge schmelzenden Aetzkalis die Dioxyamidosulfonsäure ein, so ist die Farbe der Schmelze zunächt eine reine tief blaue, die von der Bildung eines basischen Salzes der Dioxyamidosulfonsäure bedingt ist; erhitzt man weiter, so verschwindet die blaue Farbe bald und die Schmelze färbt sich nun tiefrothviolett, während Ammoniak von der Amidogruppe herrührend entweicht.

Dieser Punkt tritt ein, wenn eine Temperatur von 130° C. erreicht ist.

Beim weiteren Erhitzen beginnt die Masse etwa bei 180° C. lebhaft zu schäumen, und man muss unter fortwährendem Umrühren dafür Sorge tragen, dass das verdampfende Wasser sowohl, wie das verbrauchte in kohlensaures Salz übergegangene Kali ersetzt wird. Nachdem die Schmelze ungefähr eine Stunde auf der Tempera-

---

[1]) Engelsing. Inaug. Diss. Freiburg 1883.

tur von 230° C. erhalten wurde, lässt man dieselbe erkalten, löst in Wasser und fällt mit Salzsäure aus. Es tritt hierbei schweflige Säure auf. Nach einigem Stehen setzt sich ein etwas schlammiger, tiefschwarzer Niederschlag auf dem Boden des Gefässes ab. Derselbe wurde abfiltrirt, getrocknet und erwies sich als ein auch bei sehr hoher Temperatur nicht sublimationsfähiger Körper. In Alcohol löst sich diese Substanz mit tief brauner Farbe, kann aber aus diesem Lösungsmittel weder krystallinisch noch absolut aschenfrei erhalten werden.

Auf Platin erhitzt verkohlt die Substanz, ohne vorher zu schmelzen, unter Hinterlassung eines Aschen-Rückstandes.

Da es mir auf keine Weise gelungen ist, diesen Aschengehalt zu entfernen, so musste ich auf eine Analyse dieses Schmelzproductes verzichten.

Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure auf die Lösung der Dioxyamidoanthrachinonmonosulfonsäure in absolutem Alcohol.

Ein anderer Weg, um die Stellungsfrage der in dieser Verbindung enthaltenen Gruppen zur Entscheidung zu bringen, schien mir in der Ueberführung derselben in das entsprechende Trioxyanthrachinon geboten, und zwar in der Art, dass zu-

nächst die Amidogruppe eliminirt, das heisst durch Wasserstoff substituirt, und dann die Sulfongruppe durch Hydroxyl ersetzt wurde.

Die rohe Säure wurde zu dem Ende mit absolutem Alcohol am Rückflusskühler einige Zeit zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. In diese Lösung leitete ich unter Erwärmen auf dem Wasserbade gasförmige salpetrige Säure ein, wie solche aus Arsenigsäureanhydrid mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35 erhalten wird.

Nach ca. 10 Minuten färbt sich die ursprünglich tief fuchsinrothe, undurchsichtige Lösung der Dioxyamidosulfonsäure gelbroth und wird durchsichtig: Sobald die ursprünglich stürmische Stickstoffentwicklung ihr Ende erreicht hat, und keine salpetrige Säure mehr absorbirt wird, ist die Reaction beendet.

Die tief gelbbraune alcoholische Lösung wurde nun mehrmals auf dem Wasserbade bis zum vollständigen Vertreiben der salpetrigen Säure mit Alcohol eingedampft. Es hinterblieb schliesslich eine dunkelbraune Krystallmasse, welche sich aber noch durch anorganische Substanzen verunreinigt erwies. Diese konnten freilich durch wiederholtes Umkrystallisiren der Substanz aus absolutem Alcohol nach und nach fast vollständig abgeschieden werden: Allein die letzten Spuren der Verunreinigung waren auf diesem Wege doch nicht wegzuschaffen.

Die so erhaltene alcoholische Lösung stellt eine tief braungelbe Flüssigkeit dar, die beim Concentriren auf dem Wasserbade eine dickflüssige Consistenz annimmt, aber nicht eintrocknet. Auch im Trockenschrank kann dieses Präparat in keiner anderen Form erhalten werden. Bei sehr langem Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum schiessen unter Umständen kleine concentrisch angeordnete braunrothe Krystallblättchen an, aber in so geringer Menge, dass dieselben nicht gesammelt werden konnten, zumal sie sich auch von der anhaftenden, dickflüssigen Masse nicht wohl trennen lassen. Strommenger[1]) hat bei der Darstellung der Oxyanthrachinon-β-disulfonsäure ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet. In Aether, Benzol und Chloroform sind sowohl die Kryställchen, wie die anhaftende Schmiere unlöslich. Wasser, Alcohol und Eisessig lösen beide in gleicher Weise. Aus diesen Gründen habe ich von der Säure selbst keine Analyse ausführen können.

Die wässrige Lösung dieser Verbindung färbt Seide und Wolle ohne Beizen tief gelb.

Neutralisirt man die wässrige Lösung der Säure mit reiner Soda, so geht die braungelbe Farbe in eine tiefrothe über, und es resultirt schliesslich beim Eindampfen ein, in Blättchen krystallisirendes, rosaroth gefärbtes Natronsalz.

Dieses ist indess wegen seiner leichten Zerfliesslichkeit für die Analyse nicht besonders geeignet, und darum habe ich das Baryumsalz aus der Natrium-Verbindung dargestellt.

Die concentrirte wässrige Lösung des Natriumsalzes wurde zu diesem Zwecke mit soviel verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis die ursprünglich gelbbraune Lösungsfarbe der freien Säure wieder entstanden war. Dieser Punkt lässt sich sehr leicht und genau treffen.

Die Lösung wird nun mit viel Alcohol versetzt, wodurch das Natrium als schwefelsaures Salz ausgefüllt wird. Die abfiltrirte Lösung wird mit reinem kohlensaurem Baryt gekocht und darauf abfiltrirt. Die Lösungsfarbe des so gebildeten Barytsalzes ist braungelb und wenig von der der freien Säure verschieden.

Durch fractionirtes Fällen mit Alcohol erhält man das Salz als braunen flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen und Zerreiben ein gelb braun gefärbtes Pulver darstellt.

Die Analyse eines so dargestellten Salzes lieferte indess, wohl in Folge einer Verunreinigung durch Natron nicht genügend genau stimmende Zahlen. Ich habe desshalb das Baryumsalz später direct aus der freien Säure, wie sie durch Einleiten und nach dem vollständigen Verjagen der salpetrigen Säure erhalten wird, durch Neu-

tralisation mit kohlensaurem Baryt und durch fractionirtem Ausfällen mit Alcohol dargestellt.

Eine Baryumbestimmung dieses Salzes lieferte folgende Zahlen:

0,3146 gr. Substanz ergaben
0,1002 gr. $BaSO_4$ =
0,0589 gr. Ba = **18,72% Ba.**

während sich für die Formel:

$(C_{14}H_5(OH)_2SO_3)_2Ba$ berechnet
18,41% Ba.

Das Sibersalz fällt aus der sehr concentrirten wässrigen Lösung des Natriumsalzes beim Versetzen mit starker Silbernitratlösung als dunkelbrauner, schlammiger Niederschlag aus, der jedoch in Wasser nicht unlöslich ist und daher durch Auswaschen nicht leicht rein erhalten werden kann. Da sich das Salz überdies leicht zersetzt und also ein Umkrystallisiren aus heissem Wasser unmöglich war, so musste ich von einer Analyse dieses Salzes absehen.

Kali-Schmelze des durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alcoholische Lösung der Dioxyamidoanthrachinonmonosulfonsäure erhaltenen Dioxyanthrachinonsulfonsäure.

Durch das Verschmelzen des Dioxyanthrachinonsulfonsauren Natrons hoffte ich die Sulfongruppe eliminiren und durch eine Hydroxyl-Gruppe ersetzen zu können: Es war also ein Trioxyanthrachinon zu erwarten, durch dessen Identificirung mit einem der bekannten Trioxyanthrachinone es möglich gewesen wäre, einen Rückschluss auf die Stellung der Seitengruppen in der Muttersubstanz zu ziehen.

Die Schmelzen führte ich in einer geräumigen Nickelschaale aus, welche durch Klammern in einem Oelbade befestigt war.

Das Natronsalz wurde unter dem nöthigen Wasserzusatz mit ungefähr der 10fachen Gewichtsmenge Aetzkali zusammengebracht und unter stetem Umrühren erhitzt: Bei 150° C. beginnt die Masse stark aufzuschäumen, und dann muss durch zweckmässiges Reguliren der Flamme und entsprechenden Wasserzusatz dafür Sorge getragen werden, dass die Schmelze wieder in ruhigen Fluss kommt.

Die Ausbeute an Oxyanthrachinon ergab sich als eine äusserst kleine und durch eine Reihe von weiteren Schmelzversuchen konnte constatirt werden, dass die Ausbeute auch durch Veränderung der oben angegebenen Gewichts-Verhältnisse des Natronsalzes zum Aetzkali, sowie durch Verlängerung der Schmelzperiode nicht gesteigert werden kann.

Erst wenn die Temperatur auf 200° C. gesteigert wird fällt aus der bei allen Hitzgraden von 150—250 „weinrothen" wässerigen Lösung des Schmelzproductes in braunen Flocken das gebildete Oxyantrachinon in etwas vermehrter Menge aus: Die grösste Ausbeute wird erhalten, wenn die Masse einige Zeit auf 240° C. erhitzt wird, aber auch dann bleibt sie immerhin eine geringe.

Diese kleine Ausbeute kann sich wohl nur durch eine Spaltung der Oxyanthrachinone in der Kalischmelze erklären, wie diese von Liebermann und Dehnst[1]) bei der Darstellung von Trioxyanthrachinonen schon früher genauer studirt und erklärt worden ist. Und in der That enthielt das vom Chlorkalium befreite Filtrat der mit Salzsäure ausgefällten Schmelze noch ansehnliche Mengen anderer, löslicher organischer Substanzen, auf deren nähere Untersuchung vor der Hand jedoch nicht eingegangen werden konnte.

---

[1]) Berl. Berichte 1879. XII 1. S. 1289.

Das abfiltrirte, getrocknete Oxyantrachinon stellt ein dunkelbraunes Pulver dar: Bei 160° C. beginnt dasselbe in prachtvollen orangerothen Kryställchen unter theilweiser Verkohlung zu sublimiren.

Eine Elementar-Analyse dieser bei 110° C. getrockneten Substanz ergab folgende Resultate.

1) 0,2507 gr. Substanz ergaben
0,6419 gr. CO_2 =
0,1750 gr. C. = 69,8% C.

2) 0,2507 gr. Substanz ergaben
0,0838 gr. H_2O =
0,0093 gr. H. = 3,7% H.

berechnet für Dioxyantrachinon:	berechnet für Trioxyanthrachinon:
C = 70%	C = 65,62%
H = 3,33%	H = 3,12%

gefunden:

C = 69,80%
H = 3,70%.

Dies überraschende Resultat, wonach die Substanz ein Dioxyanthrachinon und nicht, wie theoretisch vorauszusehen wäre, ein Trioxyanthrachinon ist, kann sich nur dadurch erklären, dass in der

Schmelze statt einer Hydroxylirung eine Reduction eingetreten ist, wie sie ja auch unter Umständen bei der Alizarinfabrikation beobachtet werden kann.

Auffällig erscheinen muss es indess immerhin, dass man zu demselben Resultat gelangt, auch wenn man der Schmelze noch oxydirende Substanzen, wie z. B. chlorsaures Kali zusetzt.

Der beobachtete Schmelzpunct der Substanz liegt bei 256° C. (uncorr.) In Alcohol, Aether, Eisessig und Benzol ist das Dioxyanthrachinon mit gelber Farbe löslich: Kaltes Wasser löst die Substanz fast nicht, kochendes nimmt wenig auf und die gelbe Lösung färbt sich bei längerem Erwärmen röthlich.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit intensiv rother, einen Stich ins Gelbe zeigender Farbe. Ist die Schwefelsäure mit salpetriger Säure verunreinigt, so wird die Farbe gelb bis bräunlichgelb. Kaltes Aetzkali nimmt den Farbstoff, wenn ganz concentrirt, mit fast kornblumenblauer Farbe auf, verdünnte Lösungen werden rothviolett gefärbt.

In kaltem Barytwasser ist die Substanz fast unlöslich, heisses verhält sich ebenso, die Lösung färbt sich schwach gelbroth.

Die gelbe alcoholische Lösung des Dioxyanthrachinons zeigt keine Absorptionsstreifen im

Spectrum. Die blauviolette alkalische Lösung zeigt 2 starke Bänder (D bei 50) bei 41—44 und 52—60 und ein schwächeres, verwaschenes von 66—72 der Bunsen'schen Skala.

Dieses Dioxyanthrachinon konnte indess mit keinem der bekannten Dioxyanthrachinone identificirt werden, wie sich aus der anhangsweise beigefügten Tabelle ergibt.

Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure auf die wässerige Lösung der Dioxyamidoanthrachinonmonosulfonsäure.

Die vorstehend beschriebenen Versuchs-Resultate liessen es in hohem Grade interessant erscheinen, auch die Trioxyanthrachinonsulfonsäure, deren Entstehung zu erwarten ist, wenn salpetrige Säure auf die **wässerige** Lösung der Dioxyamidoanthrachinonmonosulfonsäure einwirkt, der Kalischmelze zu unterwerfen.

Zu diesem Zweck leitete ich zunächst in die kochende, wässrige Auflösung der Dioxyamidosulfonsäure salpetrige Säure. Die Reactions-Erscheinungen zeigen sich in derselben Weise, wie sie schon oben für den Versuch der Einwirkung in alcoholischer Lösung beschrieben wurden.

Das nach Eindampfen der Reactionsflüssigkeit erhaltene Product konnte durch Alcohol ebenfalls vom grössten Theile der anorganischen Verunreinigung getrennt werden.

Das Natronsalz, welches aus der so dargestellten Säure durch Neutralisation mit reiner Soda erhalten wird, zeigt wie das oben schon erwähnte Natronsalz auch die stark hygroscopischen Eigenschaften: Aeusserlich sieht es demselben ganz gleich.

Das Barytsalz und Silbersalz entstehen ebenfalls nach den oben angegebenen Methoden.

Die Analyse des Baryumsalzes führte zu folgenden Zahlen:

0,4100 gr. Substanz lieferten
0,1254 gr. $BaSO_4$, entsprechend
0,0791 gr. Ba = **19,29% Ba;**

Es stimmen diese Zahlen auf das Baryumsalz einer Trioxyanthrachinonsulfonsäure, denn für die Formel $(C_{14}H_4(OH)_3SO_3)_2Ba$ berechnet sich

18,66% Ba.

Kali-Schmelze der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die wässrige Lösung der Dioxyamidoanthrachinonmonosulfonsäure erhaltenen Trioxysulfonsäure.

Nach den allgemeinen theoretischen Regeln hätte durch das Verschmelzen des Trioxyanthrachinonsulfonsauren Natrons mit Aetzkali ein Tetraoxyanthrachinon entstehen müssen.

Die Schmelze selbst wurde in der schon oben angedeuteten Weise und unter denselben Bedingungen ausgeführt.

Die Lösungsfarbe, sowie alle Einzelheiten in der Reaction unterschieden sich von denen, welche bei der ersten Schmelze beobachtet wurden, in keiner Weise: Auch hier war die Ausbeute an dem Product, welches durch Salzsäure aus der wässrigen Lösung der Schmelze ausgeschieden wird, eine sehr geringe, während in dem sauren Filtrat organische Substanzen noch vorhanden sind.

Das ausgefällte, getrocknete Rohproduct stellt ein schmutzig braunes Pulver dar, dessen Sublimationstemperatur ebenfalls bei 160° C. liegt.

Das Sublimat ist ein intensiv orangerother Körper, dessen Eigenschaften mit denen des aus der Dioxyanthrachinonsulfonsäure erhaltenen Dioxyanthrachinons in jeder Beziehung übereinstimmen.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

1) 0,1108 gr. Substanz ergaben
0,2844 gr. CO_2 = 0,0775 gr. C.
entsprechend: **69,94% C.**

2) 0,1108 gr. Substanz ergaben
0,0375 gr. H_2O = 0,0041 gr. H.
entsprechend: **3,7% H.**

Es berechnet sich aber für:

Tetraoxyanthrachinon:

C = 61,76%
H = 2,94%;

ferner für:

Trioxyanthrachinon:

C = 65,62%
H = 3,12%;

endlich für:

Dioxyanthrachinon:

C = 70%
H = 3,33%.

Gefunden:

C = 69,94%
H = 3,70%.

Diese Zahlen weisen zur Evidenz darauf hin, dass auch hier dasselbe Dioxyanthrachinon, wie es aus der Dioxyanthrachinonsulfonsäure erhalten wurde entstanden ist, dass also nicht nur nicht für die Sulfongruppe ein Hydroxyl eingetreten, sondern dass die Reduction noch einen Schritt weiter gegangen, dass eine schon bestehende Hydroxylgruppe in der Schmelze durch ein Wasserstoffatom ersetzt worden ist.

Kurz zusammengefasst sind die Resultate vorliegender Arbeit folgende:

1) Bei der Einwirkung überschüssiger Schwefelsäure auf die Dioxyamidoanthrachinonmonosulfonsäure bei höherer Temperatur (260—270° C.) wird der rothe Farbstoff verändert und zwar grösstentheils bis zu Kohlensäure verbrannt.

2) Die Methode der Abspaltung der Sulfongruppe durch überhitzten Wasserdampf lässt sich auf die Dioxyamidosulfonsäure nicht mit Erfog anwenden: sie bleibt unverändert.

3) Die Reaction, durch Brom die Sulfongruppe zu verdrängen, lässt sich bei der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure ebenfalls nicht durchführen: Es erfolgt vielmehr Bromirung der Sulfonsäure.

4) Durch Verschmelzen der Säure mit Kali erhält man einen nicht sublimationsfähigen Körper, der in analysenreinem Zustande nicht erhalten werden konnte.

5) Durch Diazotiren der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure in wässriger Lösung entsteht eine Trioxyanthrachinonsulfonsäure, deren Alkali-

salze beim Verschmelzen mit Kali ein **Dioxyanthrachinon** liefern.

6. Durch Diazotiren der Säure in absolut **alcoholischer** Lösung wird eine Dioxyanthrachinonsulfonsäure erhalten, welche beim Verschmelzen mit Kali dasselbe **Dioxyanthrachinon** liefert.

Es erhellt aus diesen Resultaten, welche sämmtlich allgemeinen Reactionserscheinungen einfacher zusammengesetzter Benzolderivate nicht mehr folgen, dass unsere Speculationen nur bis zu einer gewissen Grenze reichen, dass gewisse Complicationen in der organischen Chemie eine glatte Umsetzungsfähigkeit verhindern und uns einen Einblick in die Constitution manchfaltiger Verbindungen verschliessen.

Während bei einer Reihe einfacher zusammengesetzter aromatischer Sulfonsäuren die Reactionen der Abspaltung der Sulfongruppe durch überhitzten Wasserdampf, sowie durch Brom leicht und fast quantitativ erfolgen, haben sich dieselben in Anwendung auf die Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure als völlig zwecklos erwiesen.

Während ferner einfacher zusammengesetzte Sulfonsäuren beim Verschmelzen mit Kali eine Reduction in der Schmelze nur ausnahmsweise

und stets in untergeordneter Art erfahren, haben die aus der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure dargestellten Trioxyanthrachinonsulfonsäure und Dioxyanthrachinonsulfonsäure nur ein Reductionsproduct, ein Dioxyanthrachinon geliefert, woraus sich ergiebt, dass die uns heute zu Gebote stehenden Hülfsmittel nicht ausreichend sind, eine Lösung der Stellungsfrage der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure herbeizuführen.

Herrn Professor Dr. CLAUS, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, sowie Herrn Professor Dr. WILLGERODT sage ich an dieser Stelle für die mir stets geleistete Unterstützung meinen wärmsten und verbindlichsten Dank.

Freiburg i. B., Ostern 1886. **C. Theis.**

Tabellarische Uebersicht

des Verhaltens des aus Trioxyanthrachinonsulfonsäure und aus Dioxyanthrachinsulfonsäure erhaltenen Dioxyanthrachinons gegenüber dem Verhalten der bekannten Dioxyanthrachinone.

Name	Schmelzpunkt	Sublimirt bei	In Wasser	in Alcohol	in Eisessig	in conc. H_2SO_4	in KHO	in Na_2CO_3	in Barytwasser	mit alcohol. Kupferacetat.	in alcohol. Bleiacetat
das gefundene **Dioxyanthrachinon**	253° C.	160° C.	kalt wenig, beim Kochen besser löslich. Lösung wird röthlich gelb.	kalt leicht mit gelber Farbe löslich	leicht löslich mit gelber Farbe	mit rother, einen Stich ins Gelbe zeigender Farbe löslich	wenn verdünnt schwer löslich, roth-violett, concentrirt tief blau	löslich mit rothvioletter Farbe	auch heiss fast ganz unlöslich Lösung schwach gelbroth	rothviolett Lösung	rothviolette Lösung
1,2 **Alizarin**	289-290° C.	110° C.	kalt kaum löslich, beim Kochen mehr, Lösung gelblich.	leicht löslich	leicht löslich	mit rothbrauner Farbe löslich	mit violetter Farbe löslich	mit violetter Farbe löslich			
Isoalizarin							mit blutrother Farbe löslich		mit rother Farbe löslich		
1,3 **Purpuroxyantin**	262-263° C.			leicht löslich	leicht löslich		mit rother Farbe löslich	mit rother Farbe löslich	schwerlöslicher Niederschlag orangegelb		
1,4 **Chinizarin**	194-195° C.			leicht löslich		löslich; Lösung zeigt grüngelbe Fluorescenz	mit blauer Farbe löslich	mit violetter Farbe löslich	blauvioletter Niederschlag		
1,4' **Anthrarufin**	280° C.		fast unlöslich	schwer löslich	schwer löslich	mit carmoisinrother Farbe leicht löslich	löslich mit olivengrüner Farbe	fast unlöslich	carmoisinrother unlöslicher Niederschlag	braunrothe Färbung	keinen Niederschlag
1,1' oder 1,3' **Chrysazin**	191° C.			mässig löslich	löslich	mit rother Farbe löslich	mit gelber Farbe leicht löslich	in der Kälte unlöslich	rother unlöslicher Niederschlag		
Anthraflavinsäure	oberhalb 330° C.		unlöslich	schwer löslich	schwer löslich	mit gelber Farbe löslich	mit gelbrother Farbe löslich		kalt unlöslich		löslich
Isoanthraflavinsäure	oberhalb 330° C.			schwer löslich	schwer löslich	heiss mit tief rother Farbe löslich	mit tiefrother Farbe löslich		mit tiefrother Farbe löslich		leicht löslich
m-Benzdioxyantbrachinon	291-293° C.			löslich	leicht löslich	mit braungelber Farbe löslich	mit tiefgelber Farbe löslich		heiss mit rothgelber Farbe löslich		
Frangulinsäure	252-254° C.		unlöslich	löslich			mit kirschrother Farbe löslich				